

Reação Clorato-Ferrocianeto em Solução Aquosa

Tatiana Pereira Chaves (IC), Roberto de Barros Faria* (PQ)
e-mail: faria@iq.ufrj.br

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFRJ

Palavras Chave: clorato, ferrocianeto, ferricianeto, fotoquímica

Introdução

A química de halogênios (cloro, bromo, iodo), é muito rica em fenômenos oscilatórios e reações relógio. Um sistema oscilante bastante conhecido é o chamado sistema de Landolt misto¹ (sulfito-iodato-ferrocianeto). Sua versão modificada, utilizando íons bromato, também apresenta comportamento oscilatório, sendo conhecida como sistema de Landolt modificado² (sulfito-bromato-ferrocianeto). No entanto, consta na literatura, que a utilização de íons clorato não forma sistemas oscilantes^{2,3}.

Ao tentarmos estudar o sistema sulfito-clorato-ferrocianeto, acabamos por observar a oxidação do ferrocianeto a ferricianeto pelo clorato, numa reação de oxirredução até então desconhecida.

A reação foi acompanhada no λ_{max} do ferricianeto (420 nm; $\epsilon = 1040 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), empregando-se o espectrofotômetro HP 8452-A, "diode-array", a 25 °C. Como reator, foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm, termostatizada e dotada de agitação magnética.

Resultados e Discussão

Os experimentos com o sistema sulfito-clorato-ferrocianeto-HClO₄ em pH < 1, mostraram o aparecimento de uma banda em 420 nm, característica do ferricianeto. Observou-se, porém, que o sulfito não estava participando da reação, deixando-nos apenas com a reação clorato-ferrocianeto, inédita na literatura. Além disso, como a baixa reatividade do clorato só tem sido superada com o emprego de luz, como no caso da reação clorato-iodo⁴, decidimos verificar se a reação clorato-ferrocianeto era fotoquímica.

Conforme se observa na Fig. 1, a aplicação de diferentes intervalos de aquisição de dados (Δt) com o espectrofotômetro HP-8452A (que ilumina a amostra com todo o espectro UV-Vis), produziu comportamentos bastante diferenciados. Ao se adquirir dados espaçados de 300 s ($\Delta t = 300$ s), a luz só incide sobre a amostra por uma fração de segundo a cada 300 s. Somente no caso de $\Delta t = 0,5$ s a luz incide sobre a amostra o tempo todo, correspondendo ao máximo de iluminação dos experimentos.

Pela superposição das curvas para $\Delta t = 10$, 30 e 300 s, temos que a reação ocorre com baixa velocidade no escuro, o que foi confirmado deixando-se a reação ao abrigo da luz e verificando-se a

formação do ferricianeto. Ao ser iluminada, sua velocidade aumenta significativamente, sendo proporcional à quantidade de luz incidente ($\Delta t = 5, 1$ e 0,5 s). Observa-se também que a luz produz um comportamento autocatalítico (curva cinética com concavidade para cima) no início da reação, sendo mais evidente para as curvas obtidas com mais iluminação. Experimentos realizados sem clorato mostraram uma formação de ferricianeto desprezível sob as condições de iluminação empregadas.

Os resultados obtidos sugerem a reação:

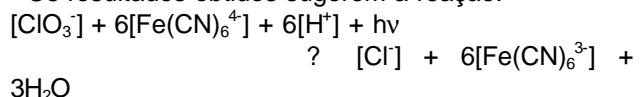
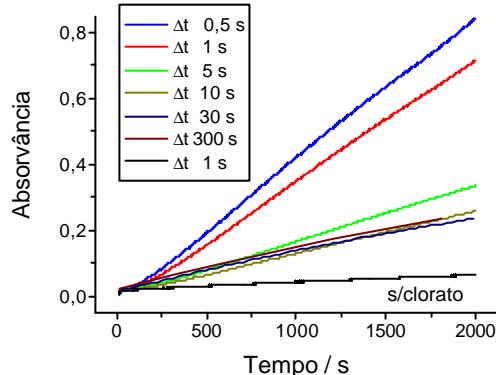


Figura 1. Influência da incidência de luz sobre a reação clorato-ferrocianeto. NaClO₃ 0,025 M; [K₄[Fe(CN)₆]] 0,005 M; HClO₄ 0,25 M.



Conclusões

Foi observada, pela primeira vez, a reação fotoquímica clorato-ferrocianeto, com formação de ferricianeto, em meio de ácido perclórico, que é o segundo exemplo de reação fotoquímica com o clorato, sabidamente pouco reativo em solução. A reação no escuro, embora ocorra com baixa velocidade, é um exemplo raro de reação do clorato em solução.

Agradecimentos

FAPERJ, FINEP, CNPq

¹ Edblom, E.C.; Orbán, M.; Epstein, I.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 108, 2826.

² Edbom, E.C.; Luo, Y.; Orbán, M.; Kustin, K.; Epstein, I.R.;

J.Phys. Chem. **1989**, 93, 2722.

³ Khan, H.A.; Higginson, W.C.E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*;

1981, 2537.

4 (a) Oliveira, A.P.; Faria, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127,

18022; (b) Galajda,M.; Lente, G.; Fábian, I. *J. Am. Chem. Soc.*

2007, 129, 7738.